

Prior Art (A): Japanese Patent Publication No. H7-24636 (24636/1995)

Prior Art (A) discloses a water-decomposable cleaning article comprising a water-decomposable paper containing a carboxyl group-having, water-soluble binder, the water-decomposable paper being impregnated with an aqueous cleaning chemical containing: one or two or more kinds of metal ion selected from the group consisting of alkali earth metal, manganese, zinc, cobalt and nickel; and an organic solvent.

Prior Art (B): Japanese Patent Laid-Open No. H3-292924 (292924/1991)

Prior Art (B) discloses a water-decomposable cleaning article comprising a fibrous sheet to which a polyvinyl alcohol is applied as a binder, the fibrous sheet being impregnated with an aqueous solution of boric acid, the aqueous solution containing 1 to 50% by weight of water-soluble solvent.

Prior Art (C): Japanese Patent Laid-Open No. H6-198778 (198778/1994)

Prior Art (C) discloses a napkin packaged in a previously wetted state, comprising a nonwoven fibrous web which is bound with a polyvinyl alcohol-containing binder, the napkin being in contact with a solution containing a borate ion as an agent for preventing the polyvinyl alcohol from being solved, the solution further containing a bicarbonate ion.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-24636

(24) (44)公告日 平成7年(1995)3月22日

(51)Int.Cl.⁶

A 4 7 K 7/00

識別記号

C

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

請求項の数7(全 5 頁)

(21)出願番号 特願昭63-303159

(22)出願日 昭和63年(1988)11月30日

(65)公開番号 特開平2-149237

(43)公開日 平成2年(1990)6月7日

(71)出願人 999999999

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 垣内 秀介

栃木県芳賀郡市貝町大字市塙4599-1

(72)発明者 石井 信

栃木県宇都宮市峰町396-12 ハイッロー
レルB-102

(72)発明者 中榮 篤男

埼玉県南埼玉郡宮代町宮代台3-2-7

(74)代理人 弁理士 古谷 肇

審査官 鈴木 憲子

(56)参考文献 実開 平2-4490 (J P, U)

(54) [発明の名称] 水解性清掃物品

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシル基を有する水溶性バインダーを含有する水解紙に、アルカリ土類金属、マンガン、亜鉛、コバルト及びニッケルから選ばれる1種又は2種以上の金属イオンと有機溶剤を必須成分として含有する水性清浄薬剤を含浸してなる水解性清掃物品。

【請求項2】水溶性バインダーの含有量が水解紙のシート重量に対し0.1~30重量%である請求項1記載の水解性清掃物品。

【請求項3】金属イオンの含浸量が水溶性バインダーのカルボキシル基1モルに対して1/4モル以上である請求項2記載の水解性清掃物品。

【請求項4】有機溶剤が水相溶性溶剤である請求項1記載の水解性清掃物品。

【請求項5】水溶性バインダーがカルボキシメチルセル

2

ローズアルカリ金属塩である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の水解性清掃物品。

【請求項6】水溶性バインダーが不飽和カルボン酸の重合体又は共重合体のアルカリ金属塩、不飽和カルボン酸と該不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体との共重合体のアルカリ金属塩である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の水解性清掃物品。

【請求項7】不飽和カルボン酸がアクリル酸又はメタクリル酸である請求項6に記載の水解性清掃物品。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、水を含む清浄剤を含浸した水解性清掃物品に関する。

〔従来の技術及びその課題〕

従来よりトイレ周辺の清掃或いはおしりを拭き清める用

品として、使用後トイレに流すことができるように、水解紙に清浄薬剤を含浸させた清掃用品が使用されている。

水解紙には、水解性を阻害することなく、かつ乾燥状態でのシート強度を向上させる剤としてポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、カチオン澱粉などの乾燥紙力増強剤が使われている。

しかしながら、乾燥紙力増強剤を含有するシートに水を含浸すると強度の著しい低下を招いてしまう。

それ故、含浸される清浄薬剤は水を含有しない液状物質や水分含量の極めて低い薬剤に限定されていた。

水含量が高い清浄薬剤を使用する場合には水解紙への水の吸収を押さえるために、使用直前に水解紙に清浄薬剤を泡状にしてスプレーして直ちに使用しなければならなかった。

ポリアクリルアミドのような乾燥紙力増強剤を用いれば、少量の水を含浸した状態でも清掃作業に耐え得るような強度を可能にするが、ともするとシート的水解性を不良にしてしまう。

このように従来の乾燥紙力増強剤では、水分含量の高い清浄薬剤を含浸した状態で長期間清掃作業に耐え得る強度と良好な水解性をバランスよく両立するようなシート物性を得ることができなかった。

特開昭47-9486号公報には、ポリビニルアルコールとホウ砂を含有するバインダー溶液をシートにスプレーし、次いで加熱乾燥することにより、ポリビニルアルコールとホウ砂が反応し一時的に耐水性となる水解紙が得られ、この水解紙はナブキン、おしめなどの吸収パットとして有用であることが記載されている。

しかしながら、この水解紙は水を含浸した状態では機械力のかかる清掃作業に耐えうる強度を有していない。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは水を含有する清浄薬剤を含浸した状態で清掃作業をするのに十分な強度を有し、かつトイレ等で容易に水洗破棄できる水解性能を有するような水解性清掃物品を得ることを目的に種々検討を重ねた結果、特定の水性バインダーを含有する水解紙に、特定の金属イオンと有機溶剤を含有する水溶液を含有せしめれば、前記課題を満足する水解性清掃物品が得られることを見出し本発明を完成した。

即ち本発明は、カルボキシル基を有する水性バインダーを含有する水解紙に、アルカリ土類金属、マンガン、亜鉛、コバルト及びニッケルから選ばれる1種又は2種以上の金属イオンと有機溶剤とを必須成分として含有する水性清浄薬剤を含浸してなる水解性清掃物品を提供するものである。

本発明の水解紙基材は水中で容易にカルボキシラートを生成するようなカルボン酸或いはカルボン酸塩を有する水性のアニオン性バインダーを含有する。そのようなカルボキシル基を有する水性バインダーとしては、多

糖誘導体、合成高分子、天然物がある。多糖誘導体としては、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチル化澱粉などのアルカリ金属塩が挙げられる。中でもカルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩が特に好ましい。合成高分子としては、不飽和カルボン酸の重合体又は共重合体のアルカリ金属塩、不飽和カルボン酸と該不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体との共重合体のアルカリ金属塩が挙げられる。かかる不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸などが例示される。不飽和カルボン酸と共重合可能な単量体としては、これら不飽和カルボン酸のエステル、酢酸ビニル、エチレンなどのオレフィン、アクリルアミド、ビニルエーテルなどが挙げられる。就中、不飽和カルボン酸がアクリル酸、メタクリル酸であるのが好ましく、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸メタクリル酸共重合体、アクリル酸又はメタクリル酸とアクリル酸アルキル又はメタクリル酸アルキルとの共重合体などのアルカリ金属塩が挙げられる。天然物としては、アルギン酸ナトリウム、ゼランガム、ジェランガム、タラガントガム、ペクチンなどを用いることができる。水解紙構成素材については、本質的に水への水解性能を有する繊維であれば良く、特に限定されない。例えば、木材パルプ繊維、非木材系パルプ繊維、レーヨン繊維等が挙げられる。

水解紙は湿式法、乾式法などの常法により製造される。水性バインダーはウェブを形成する時に含有させてもよいし、ウェブ形成後に浸漬、スプレーなどの手段で含浸させてもよい。水解紙のシート重量に対し水性バインダーは、0.1~30重量%、好ましくは1~15重量%の範囲で使用される。

本発明においては、前述の如くして得られた水解紙に金属イオン及び有機溶剤を必須成分として含有する水性清浄薬剤を含浸する。金属イオンは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属イオン、マンガン、亜鉛、コバルト、或いはニッケルイオンである。

上記金属イオン中、清掃作業に際しより高い強度を得るためには、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、コバルト、ニッケルが好ましい。

上記以外の金属イオン、例えば1価の金属イオンでは水解性は満足するが、清掃に耐えうる強度は得られない。また、2価の金属イオンである Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 及び3価の金属イオンである Fe^{3+} 、 Al^{3+} については、清掃作業に耐えうる強度は満足するが水解性能が満足されない。

金属イオンは水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ギ酸塩、酢酸塩などの水性金属塩を水に溶解することにより供給される。金属イオンは水解紙に含有される水性バインダーのカルボキシル基1モルに対し、1/4モル以上、好ましくは1/2モル以上添加される。

本発明に使用される水性清浄薬剤には清掃作業に耐える高い強度を得るために有機溶剤を必須成分として含有する。有機溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール等の1価アルコール類、プロピレングリコール及びポリエチレングリコール等の多価アルコール類に代表される水相溶性（水溶性）溶剤が好適に使用される。水不溶性溶剤を用いる場合には乳化系で使用する。

本発明において、水性清浄薬剤は水解紙重量に対して約0.5～5倍の範囲で含浸される。薬剤中に有機溶剤は5～95%、水は95～5%含まれる。トイレ等の殺菌を目的とする場合は、エタノール、イソプロピルアルコール等の有機溶剤に富んだ組成の清浄薬剤が用いられ、リビングキッチン、トイレ等に存在する親水性汚れの除去を主目的とする場合は、水に富んだ水性清浄薬剤とされ、このような場合には水30～95%、好ましくは40～95%、有機溶剤は5～70%、好ましくは5～60%の範囲で用いられる。

さらに、本発明に用いられる水性清浄薬剤には、界面活性剤、殺菌剤、消臭剤などを含有することができる。本発明においては、カルボキシル基を有する水溶性バインダーを含む水解紙に、前記金属イオンを溶解した水溶液を含浸しただけでは清掃作業に耐えうる十分な強度をもつ水解性清掃物品は得られない。有機溶剤を併用することにより水溶性バインダーと金属イオンの架橋コンプレックスの生成が著しく増大され、そのコンプレックスが不溶化して存在するために、含浸される水性清浄薬剤中の水の含量が非常に多い態様においても清掃作業に耐えうる十分な強度を満たすものと考えられる。そして、使用後の水解紙がトイレ等へ水洗廃棄された場合、多量の水によってシートに含浸される金属イオン及び有機溶剤が希釈されることによって不溶化していたバインダーが水に溶解するようになってシートの水解性を満足するものと考えられる。

〔発明の効果〕

本発明によれば清掃作業を耐え得る強度を有し、しかも良好な水解性を保持した水解性清掃物品が得られる。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

CSF（カナディアン・スタンダード・フリーネス）が680mlになる様に叩解された針葉樹晒クラフトパルプの原料から、普通の製紙装置を用いてトイレットペーパー様の秤量25g/m²の水解性シートを調製した。

調製した水解性シートに対して、1%になるように溶解したカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（CMC200、ダイセル化学製）をCMC含有量がシート重量に対し、3%（0.75g/m²）になるようにスプレー塗布乾燥してCMC含有シートを得た。

得られたCMC含有シートに対し、エタノールと水の比率（重量比）が50/50、20/80、10/90のエタノール/水混合溶液に、1%濃度となるように塩化カルシウムを溶解した液状物質をシート重量に対し1.7倍量含浸した。

- 10 かくして得られた水解性清掃物品の物性として、湿潤引張強度、紙粉・シートの毛羽立ちの発生状態及び水解性について下記の方法で評価した。その結果を表-1に示す。

<湿潤引張強度>

得られた清掃物品を幅25mm、長さ100mmの短冊状に裁断した後、速やかに万能圧縮引張試験機（オリエンティック社製PTM-25）を用いて、引張強度300mm/min、試験片つかみ間隔50mmの条件で破断時の強度を測定した。

<紙粉・シートの毛羽立ち発生状態>

- 20 黒いタイル面（目地入り）を5分間拭った際の紙粉の発生状態、シートの毛羽立ち状態を下記の判定基準に基づいて評価した。

○：紙粉の発生がほとんど認められず、シートの毛羽立ちも生じない。

△：若干紙粉の発生が認められるが、シートの毛羽立ちは生じない。

×：紙粉の発生が認められ、シートの毛羽立ちも生じる。

<水解性>

- 30 1ℓビーカーに500mlの水を入れ、スターラーで300rpmに攪拌する。

清掃物品を50×50mmに裁断し、それを攪拌液中に投入して90秒後の崩壊状態を評価した。

なお、分散性評価においては、市販のトイレットペーパーを分散性良好なシートの基準とした。

この時の判定基準は以下のとおりである。

○：分散性良好

△：分散性やや不良

×：分散性不良

- 40 比較例1

実施例1で含浸溶液に塩化カルシウムを溶解しないほかは、実施例1と同様にして清掃物品を作製し、湿潤引張強度、紙粉・シートの毛羽立ち発生状態及び水解性を調べた。

その結果を表-1に示す。

シート物性		エタノール/水(W/W)					
		50/50		20/80		10/90	
実施例 1	湿潤引張強度 (g/25mm)	MD 1020	CD 620	MD 480	CD 310	MD 370	CD 220
	紙粉・シートの毛羽立ち発生状態	○		○		○	
	水解性	○		○		○	
比較例 1	湿潤引張強度 (g/25mm)	MD 350	CD 200	MD 90	CD 50	MD 35	CD 20
	紙粉・シートの毛羽立ち発生状態	△		×		×	
	水解性	○		○		○	

実施例 2

エタノールと水の比率（重量比）が2/8のエタノール/水混合溶液に、1%濃度となるように塩化カルシウム、塩化バリウム、硝酸ストロンチウム、塩化クロム、硫酸マンガン、塩化亜鉛、塩化コバルト、硝酸ニッケル、硫酸鉛を各々溶解し、実施例 1 で調製したCMC含有シートに含浸（1.7倍量）した。かくして得られた水解性清掃物品について実施例 1 と同様、湿潤引張強度、紙粉・シートの毛羽立ちの発生状態及び水解性について評価した。

その結果を表-2に示す。

比較例 2

実施例 2 で示した塩以外に塩化カリウム、硫酸銅、塩化第1鉄、塩化第2鉄、塩化第1すず、硫酸アルミニウムを各々溶解し、実施例 2 と同様にCMC含有シートに含浸して得られた試料について同様に評価した。

その結果を表-2に示す。

表 - 2

	含浸溶液中の金属イオン	湿潤引張強度 (g/25mm)		紙粉・シートの毛羽立ち発生状態	水解性
		MD	CD		
実施例 2	Ca ²⁺	480	310	○	○
	Sr ²⁺	492	322	○	○
	Ba ²⁺	524	340	○	○
	Mn ²⁺	273	163	○	○

	含浸溶液中の金属イオン	湿潤引張強度 (g/25mm)		紙粉・シートの毛羽立ち発生状態	水解性
		MD	CD		
比較例 2	Zn ²⁺	472	302	○	○
	Co ²⁺	396	194	○	○
	Ni ²⁺	440	276	○	○
	K ⁺	42	19	×	○
	Cu ²⁺	540	348	○	×
	Fe ²⁺	442	283	○	×
	Sn ²⁺	480	320	○	×
	Fe ³⁺	686	390	○	×
	Al ³⁺	760	411	○	×

実施例 3

エタノールと水の比率（重量比）が2/8のエタノール/水混合溶液に特定量の塩化カルシウムを溶解して、実施例 1 で調製したCMC含有紙にシート重量に対して1.7倍量含浸し、最終的にCMCのカルボキシラートイオンに対してCa²⁺のモル比が1/4, 1/2, 1/1になるようにした水解性清掃物品について、実施例 1 と同様、湿潤引張強度、紙粉・シートの毛羽立ちの発生状態及び水解性について評価した。

その結果を表-3に示す。

表 3

	Ca ²⁺ のモル数 CMC中のCOO ⁻ イオンのモル数	湿潤引張強度(g/25mm)		紙粉・シートの毛羽立ち発生状態	水解性
		MD	CD		
実施例 3	1/1	560	310	○	○
	1/2	490	290	○	○
	1/4	345	190	○	○

実施例 4

解繊・積繊された針葉樹フラッフパルプのウェブ（坪量 30g/m²）にアクリル酸-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体（モル比7/3）のナトリウム塩をウェブ重量に対して15%になるように噴霧・乾燥して水溶性バインダー含有水解紙を得た。

得られた水解紙に硫酸亜鉛/ポリオキシエチレンドデシルエーテル（ $\overline{P}=8$ ）/プロピレングリコール/水=1/1/15/83よりなる水性清浄薬剤を、水解紙重量に対して1.5倍量になるように含浸させ、水解性清掃物品を得た。実施例1と同様、湿潤引張強度、紙粉・シートの毛羽立ちの発生状態及び水解性について評価した。その結果を表-4に示す。

比較例 4

実施例4で得られた水溶性バインダー含有水解紙に硫酸亜鉛を含まない水性清浄薬剤〔ポリオキシエチレンドデシルエーテル（ $\overline{P}=8$ ）/プロピレングリコール/水=1/15/84〕を実施例4と同様に加え、湿潤引張強度、紙粉・シートの毛羽立ちの発生状態及び水解性について評価した。その結果を表-4に示す。

表 4

	湿潤引張強度 (g/25mm)		紙粉・シートの毛羽立ち発生状態	水解性
	MD	CD		
実施例 4	260	280	○	○
比較例 4	15	13	×	○